

水溶性高聚物聚丙烯酰胺的稀溶液性质 (I)*

薄淑琴 杨 虹 郝克君

(中国科学院长春应用化学研究所, 高分子物理开放实验室, 长春, 邮政编码: 130022)

摘 要

本工作利用光散射和粘度方法, 使用辐射聚合聚丙烯酰胺 (PAAM) 的级分样品, 研究了在较宽分子量范围 (10^4 — 10^7) 内 PAAM 的特性粘数, 分子尺寸及第二维利系数对重均分子量的依赖性。从实验上得到了 PAAM 在 0.2mol/l NaCl 水溶液中的均方旋转半径与均方末端距之间的关系及高分子-溶剂相互作用参数。

关键词 水溶性高聚物、聚丙烯酰胺、溶液性质、光散射、粘度方程、分子尺寸、第二维利系数

水溶性高聚物聚丙烯酰胺 (PAAM) 及其衍生物由于应用范围广, 生产量大, 是一类引人注目的重要的合成水溶性高分子。对这类高聚物的物理性质如流变学行为, 稀溶液行为的研究自然成为从事有关专业研究者感兴趣的课题。关于聚丙烯酰胺在不同溶剂体系中的 Mark-Houwink 方程及其分子尺寸研究等在文献中已有过一些报道^[1-4], 包括的分子量范围一般在几十万到几百万, 少数涉及到上千万。本工作利用光散射和粘度方法, 使用经分级的样品, 研究了较宽分子量范围 (10^4 — 10^7) 内 PAAM 的特性粘数、分子尺寸及第二维利系数与重均分子量间的关系, 计算了高分子溶剂相互作用参数, 均得到了令人满意的结果。

实 验 部 分

样品制备

辐照聚合 将精制的丙烯酰胺单体, 配制成 30% 浓度的碱性水溶液, 装入安瓶中抽空, 通氮, 封管, 送入 ^{60}Co -辐射源中辐照聚合, 剂率 2.5 拉德/秒, 总辐照剂量 20000 拉德。以异丙醇作分子量调节剂, 制备不同分子量的聚合物样品 K-14 和 K-15 (水解度 < 1%)。

辐照终止的聚合物胶块立即溶于水中、用甲醇沉淀净化, 烘干, 再经水-甲醇体系分级得各级份试样。在 P_2O_5 存在下, 50℃ 真空烘干, 置于棕色干燥器中备用。

光散射测定

分别用岛津 PG-21 型光散射光度计和 DR-1 型示差折光计进行光散射和折光指数增量测定。溶剂为新鲜去离子二次蒸馏水配制的 0.2M NaCl 水溶液, 溶剂和溶液分别

* 1990 年 3 月 6 日收到。

经不同孔径 (0.2—1.0 μm) 的聚碳酸酯核孔膜过滤除尘。测定角度为 30° — 150° , 波长 436nm, 温度 $22 \pm 2^\circ\text{C}$, dn/dc 值为 0.170ml/g, 在 $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$ 下。

特性粘数测定

乌氏粘度计稀释法测定, 粘度计动能改正项可忽略不计, 溶剂分别为 0.1 mol/l Na_2SO_4 和 0.2mol/l NaCl 水溶液, 测定温度 $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$ 。

结 果 和 讨 论

将七个级份样品和两个化学法合成的低分子量样品 PAAM-6, PAAM-7 分别进行光散射和粘度测量。均得到正常的粘度曲线和较理想的光散射 Zimm 图。如图 1。

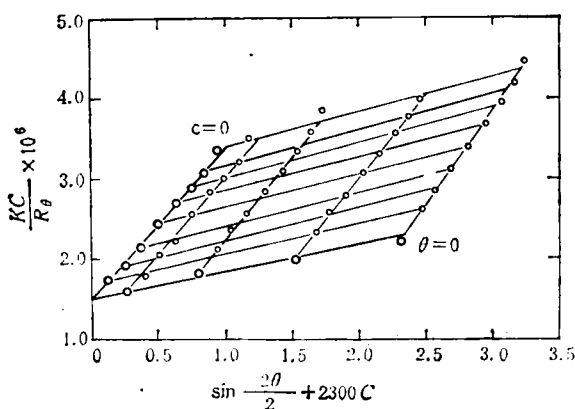


图 1 F_2 在 0.2M NaCl 水溶液中的光散射 Zimm 图 ($\lambda = 436\text{nm}$)。

横坐标为 $\sin^2 \frac{\theta}{2} + 2300C$

根据光散射理论^[2]得知, 对于多分散高分子溶液体系:

$$\left(\frac{1 + \cos^2 \theta}{2} \cdot \frac{KC}{R_\theta} \right)_{\theta \rightarrow 0} = \frac{1}{\bar{M}_w} + 2A_2 C \quad (1)$$

$$\left(\frac{1 + \cos^2 \theta}{2} \cdot \frac{KC}{R_\theta} \right)_{c \rightarrow 0} = \frac{1}{\bar{M}_w} \left(1 + \frac{16\pi^2}{3\lambda'^2} \langle R^2 \rangle_z \sin^2 \frac{\theta}{2} \dots \right) \quad (2)$$

其中 C 为聚合物溶液浓度, θ 为散射角, λ' 为入射光在散射介质中的波长, $K = \frac{4\pi^2}{N\lambda^4} n^2 \left(\frac{dn}{dc} \right)^2$ 为与入射光波长及溶液的光学性质 (折光指数 n , 折光指数增量 dn/dc) 有关的光学常数。显然按方程(1)和(2), 从 $\left(\frac{1 + \cos^2 \theta}{2} \cdot \frac{KC}{R_\theta} \right)$ 对 C 和 $\sin^2 \frac{\theta}{2}$ 的依赖性可以求得试样的重均分子量 $\bar{M}_w$, 第二维利系数 A_2 和高分子在稀溶液中的 Z 均方旋转半径 $\langle R^2 \rangle_z$, 所有数据列于表 1。

1. 特性粘数-分子量间关系

由表 1 数据可见, PAAM 样品在具有相同阳离子强度不同阴离子的盐溶液中具有同样的特性粘数值。 $[\eta]$ 对 $\bar{M}_w$ 双对数图如图 2, 同时将数据作最小二乘方处理得方程如下:

表 1 PAAM 样品的特性粘数及其它分子参数

样品编号	[η] (ml/g)		$\bar{M}_w \times 10^{-3}$	$\langle R^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$ (nm)	$\langle h^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$ (nm)	$A_2 \times 10^4$ (mol · ml g ⁻¹)	χ_1
	0.1mol/l Na ₂ SO ₄	0.2mol/l NaCl					
E ₁	1350		128.3	276	704	1.67	0.494
E ₂	580	576	32.22	117	322	2.67	0.492
F ₁	352		12.05	81	184	2.50	0.492
E ₄	239	240	7.81	57	144	3.12	0.490
F ₂	219	208	6.33	50	128	3.51	0.489
F ₃	159		4.00	33	99	3.97	0.488
F ₄	99	97	2.05	28	68	4.21	0.487
PAAM-6	34		0.37	14	26	6.03	0.482
PAAM-7	28		0.33	—	—	—	—

$$[\eta] = 3.684 \times 10^{-2} \bar{M}_w^{0.646}, \text{ ml/g, } 0.2\text{mol/l NaCl } 25^\circ\text{C.}$$

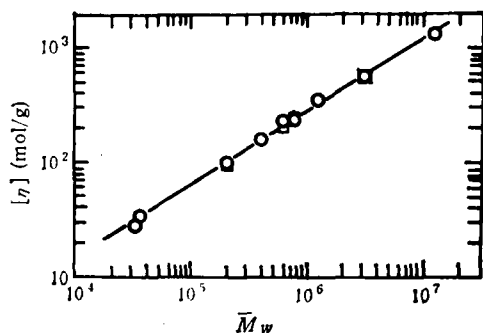
$$0.1\text{mol/l Na}_2\text{SO}_4,$$

$$r = 0.9987$$

这是一个用通常的乌氏粘度计订定的, 适合分子量范围从 3.3×10^4 — 1.28×10^7 的 Mark-Houwink 方程, 比较文献中报道的 PAAM 在不同外加无机盐, 不同离子强度水溶液中的一些 $[\eta] \sim \bar{M}_w$ 方程, 发现, 尽管订定用溶剂各异, 方程参数 K , α 值不同, 但是凡用低剪切 Zimm-Crothers 粘度计订定的 α 值都在 0.7—0.8 之间, 而用通常的乌氏 (Ubbelohde) 粘度计订定的 α 值, 包括本工作在内, 都在 0.6—0.7 之间, 详见表 2。这是因为应用分子量超过百万的样品, 在粘度测定中存在剪切速度的依赖性。Zimm-Crothers 粘度计得到的是零剪切速度下的 $[\eta]_0$ 值, 而用存在几百例秒剪切速度的乌氏粘度计测得的 $[\eta]$ 值必然偏低, 从而导致订定的 M-H 方程指数偏小。本文结果由于所用试样分子量范围较宽, 高分子量级份 E₁E₂ 的 $[\eta]$ 值与 $[\eta]_0$ 不同程度的偏离, 主要导致方程指数 α 值偏小, K 值相应增大, 对各试验点的线性相关系数 (r) 没有明显影响。

2. 分子尺寸-分子量间关系

将表 1 中数据作 $\langle R^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$ 对 $\bar{M}_w$ 双对数图。如图 3。 $\log \langle R^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$ 对 $\log \bar{M}_w$ 作最小二乘方处理*得到 $\sim 22^\circ\text{C}$ PAAM 在 0.2mol/l NaCl 水溶液中的 Z 均方旋转半径与重均分

图 2 PAAM 的 $[\eta] \sim \bar{M}_w$ 关系 (25°C)

—○— 在 0.1mol/l Na₂SO₄ 中, —□— 在 0.2mol/l NaCl 中。

* 回归时未照顾 PAAM-6 样品, 因高分子量样品的 Zimm 图明显优于低分子量样品。

表 2 PAAM 在不同条件下的 K, α 值

溶剂	$T(^{\circ}\text{C})$	$K \times 10^3$ (ml/g)	α	分子量范围 $\bar{M}_w \times 10^{-5}$	订定方法	参考文献
水	25	2.67	0.66	1.4—15.9	乌氏粘度计-光散射	[4]
水	20	3.09	0.67	2—110	乌氏粘度计-沉降	[1]
0.2mol/l NaCl 水	20	3.02	0.68	2—110	乌氏粘度计-沉降	[1]
1.0mol/l NaCl 水	20	2.88	0.69	2—110	乌氏粘度计-沉降	[1]
0.1mol/l Na_2SO_4 水 0.2mol/l NaCl 水	25	3.684	0.646	0.33—128.3	乌氏粘度计-光散射	本工作
水	25	1.00	0.755	0.4—90	Zimm-Crothers 粘度计-光散射	[4]
水	25	0.49	0.80	5—60	Zimm-Crothers 粘度计	[3]
0.5mol/l NaCl 水	25	0.719	0.77	5—60	Zimm-Crothers 粘度计	[3]
0.1mol/l NaCl 水+1% NaN_3	—	0.933	0.75	1.6—82	Zimm-Crothers 粘度计	[2]

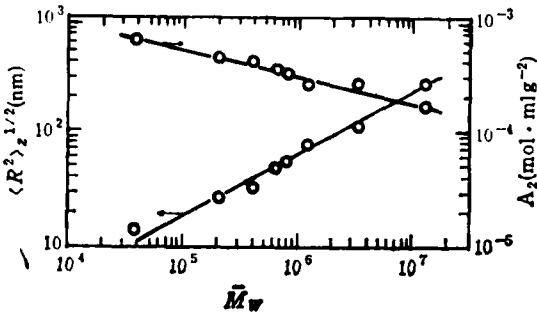


图 3 PAAM 在 0.2mol/l NaCl 水溶液中的 $\langle R^2 \rangle_z^{1/2} - \bar{M}_w$ 及 $A_2 - \bar{M}_w$ 关系, $\sim 22^{\circ}\text{C}$

子量间关系:

$$\langle R^2 \rangle_z^{1/2} = 2.58 \times 10^{-2} \bar{M}_w^{0.566}, \text{ nm}, r = 0.9937 \tag{3}$$

方程指数大于 0.5, 说明体系中高分子链段间存在排除体积效应, 排除体积指数 $\nu = 0.566$, 从粘度方程指数 $\alpha = 0.646$ 按理论关系 $\nu = (\alpha + 1)/3$, 计算的 ν 值为 0.55, 略低于实验值, 这是因为对高分子量试样用乌氏粘度计订定的 α 值偏低所致。理论分析^[9]知无规线团状高分子在稀溶液中的 Z 均方末端距 $\langle h^2 \rangle_z$ 和 $\langle R^2 \rangle_z$ 间关系依赖于溶剂性质:

$$\begin{aligned} \langle h^2 \rangle_z &= n \langle R^2 \rangle_z \\ n &= (2 + \epsilon)(3 + \epsilon) \end{aligned}$$

$$e = 2\nu - 1$$

通常在不扰状态下 $n = 6$, 在良溶剂中 $n = 7^{[6]}$, 本实验体系中得到:

$$\langle h^2 \rangle_z = 6.68 \langle R^2 \rangle_z \quad (4)$$

这一结果说明在 0.2 mol/l NaCl 水溶液中, PAAM 分子链即非处于 θ 状态, 也不象在纯水溶剂中那样充分伸展。Klein^[3,4] 等人的工作已证明 PAAM 在纯水溶剂中同样温度下具有较大的排斥体积指数 $\nu = 0.59$, 由此计算 $n = 6.9$ 。

由式 (3) 和 (4) 得到 PAAM 在同样实验条件下 Z 均方末端距与重均分子量间关系。

$$\langle h^2 \rangle_z^{\frac{1}{2}} = 6.67 \times 10^{-2} \bar{M}_w^{0.566}, \text{ nm} \quad (5)$$

由此关系计算的均方末端距值一并列于表 1 中。

3. 第二维利系数-分子量间关系

按表 1 中数据作 A_2 对 $\bar{M}_w$ 双对数图见图 3, 由图可知, 在实验的分子量范围内 A_2 随分子量的增加而降低, 且呈对数线性关系。对数据作最小二乘方回归得到如下方程:

$$A_2 = 5.91 \times 10^{-3} \bar{M}_w^{-0.22} \text{ mol cm}^3 \text{ g}^{-2}, r = 0.9759 \quad (6)$$

这一结果符合线性柔性聚合物在良溶剂中一般规律, 即方程指数或双对数线斜率在 0.2—0.3 范围内^[7]。

第二维利系数表征了高分子在溶液中的远程相互作用, 它直接与高分子-溶剂相互作用参数 χ_1 有关:

$$A_2 = \left(\frac{1}{2} - \chi_1 \right) \frac{1}{\bar{V}_1 \rho^2} \quad (7)$$

式中 $\bar{V}_1$ 为纯溶剂克分子体积, ρ 为高聚物密度, 于是我们可从测定的 A_2 计算得到 χ_1 值, 结果列于表 1, χ_1 值小于 $\frac{1}{2}$ (在 θ 溶剂中 $A_2 = 0$, $\chi_1 = \frac{1}{2}$) 与方程 (3) 结果一致, 同样说明在实验的体系中 PAAM 分子链内存在着远程相互作用, 高分子线团松懈。

致谢 感谢本所李谦同志提供辐照聚合物样品。

参 考 文 献

- [1] Munk, P., Aminabhavi, T. M., Williams, P., Hoffmann, D. E., Chmelir, M., *Macromol.*, **1980**, *13*, 871.
- [2] Francois, J., Sarazin, D., Schwartz, T., Weill, G., *Polymer*, **1979**, *20*, 969.
- [3] Klein, J., Conrad, K. D., *Makromol. Chem.*, **1980**, *181*, 227.
- [4] Kulicke, W. M., Kniewshe, R., Klein, J., *Progress in Polym. Sci.*, **1982**, *8*(4), 373.
- [5] 钱人元等著, 高聚物的分子量测定, 科学出版社, 北京, **1965**.
- [6] Glass, J. E., "Water-Soluble Polymers", *Advances in Chemistry Series 213*, American Chemical Society, Washington DC 1986, p. 230.
- [7] Hiroshi, F., Takashi, N., *Macromol.* **1985**, *18*, 1637.

STUDY ON BEHAVIOR OF POLYACRYLAMIDE IN DILUTE AQUEOUS SOLUTION (I)

BAO Shuqin, YANG Hong, HAO Kejun

(Polymer Physics Laboratory, Changchun Institute of Applied Chemistry,
Academia Sinica, Changchun, Post code: 130022)

ABSTRACT

The properties of fractionated polyacrylamide(PAAM, M_w 10^4 — 10^7) in dilute aqueous salt solutions were studied by light scattering and viscometric methods. The relationships among intrinsic viscosity, mean square radius of gyration $\langle R^2 \rangle_z$, the second virial coefficient A_2 and weight average molecular weight were observed respectively. Additional results PAAM in 0.2 mol/l NaCl aqueous solution were also obtained from a excluded volume exponent $\nu=0.566$. A_2 : The ratio of the mean square end to end distance to $\langle R^2 \rangle_z$ equals 6.68 and the interaction parameter between macromolecules and solvents is 0.489.

Key words Polyacrylamide, Aqueous solution, Viscosity equation, Macromolecular dimension, The second virial coefficient